

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

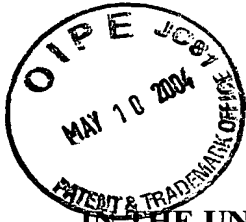
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT
2429-1-025

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

APPLICANTS : Avelino CORMA CANÓS *et al*
SERIAL NO. : 10/632,535
FILED : August 1, 2003
FOR : SYNTHESIS OF ZEOLITE ITQ-16 IN AN ALKALINE
MEDIUM

PETITION FOR GRANT OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicant hereby petitions for grant of priority of the present Application on the basis of the following prior filed foreign Application:

<u>COUNTRY</u>	<u>SERIAL NO.</u>	<u>FILING DATE</u>
Spain	200100385	February 9, 2001

To perfect Applicant's claim to priority, a certified copy of the above listed prior filed Application is enclosed.

Acknowledgment of Applicant's perfection of claim to priority is accordingly requested.

Respectfully submitted,

David A. Jackson
Attorney for Applicant
Registration No. 26,742

KLAUBER & JACKSON
411 Hackensack Avenue
Hackensack, NJ 07601
(201)487-5800



MINISTERIO
DE CIENCIA
Y TECNOLOGIA



Oficina Española
de Patentes y Marcas

CERTIFICADO OFICIAL

Por la presente certifico que los documentos adjuntos son copia exacta de la solicitud de PATENTE de INVENCION número 200100385, que tiene fecha de presentación en este Organismo el 9 de Febrero de 2001.

Madrid, 19 de Febrero de 2004

El Director del Departamento de Patentes
e Información Tecnológica.

P.D.

CARMEN LENCE REIJA



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y
MARCAS

INSTANCIA DE SOLICITUD DE:

NUMERO DE SOLICITUD **IMPIVA**
P 200100385 Registre General

FECHA Y HORA DE PRESENTACION EN EL E. **9 FEB. 2001**

ENTRADA Nº **1548**

FECHA Y HORA DE PRESENTACION EN LUGAR DISTINTO OEPM

13.00h.

(3) LUGAR DE PRESENTACION CODIGO
VALENCIA

☒ PATENTE DE INVENCION ☐ MODELO DE UTILIDAD

(1) <input type="checkbox"/> SOLICITUD DE ADICION <input type="checkbox"/> SOLICITUD DIVISIONAL <input type="checkbox"/> CAMBIO DE MODALIDAD <input type="checkbox"/> TRANSFORMACION SOLICITUD EUROPEA	(2) EXPED. PRINCIPAL O DE ORIGEN MODALIDAD NUMERO SOLICITUD FECHA SOLICITUD MODALIDAD NUMERO SOLICITUD FECHA SOLICITUD
--	--

(4) SOLICITANTES(S)	APELLIDOS O DENOMINACION JURIDICA	NOMBRE	DNI
UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS			

(5) DATOS DEL PRIMER SOLICITANTE	
DOMICILIO UNIV. POLITEC. DE VALENCIA-CTT-CAMINO DE VERA s/n	TELEFONO 96 387 74 09
LOCALIDAD VALENCIA	CODIGO POSTAL 46022
PROVINCIA VALENCIA	CODIGO PAIS ES
PAIS RESIDENCIA ESPAÑA	CODIGO NACION ES
NACIONALIDAD ESPAÑOLA	

(6) INVENTORES	<input type="checkbox"/> EL SOLICITANTE ES EL INVENTOR	(8) MODO DE OBTENCION DEL DERECHO	
	(7) <input checked="" type="checkbox"/> EL SOLICITANTE NO EL INVENTOR O UNICO INVENTOR	<input checked="" type="checkbox"/> INVENC. LABORAL	<input type="checkbox"/> CONTRATO <input type="checkbox"/> SUCESION
APELLIDOS	NOMBRE	NACIONALIDAD	COD. NACION
CORMA CANÓS	AVELINO	ESPAÑOLA	ES
NAVARRO VILLALBA	MARIA TERESA	ESPAÑOLA	ES
VALENCIA VALENCIA	SUSANA	ESPAÑOLA	ES

(9) TITULO DE LA INVENCION
SINTESIS EN MEDIO ALCALINO DE LA ZEOLITA ITQ-16

(10) INVENCION REFERENTE A PROCEDIMIENTO MICROBIOLOGICO SEGUN ART. 25.2 L.P. ☐ SI ☐ NO

(11) EXPOSICIONES OFICIALES	FECHA
LUGAR	

(12) DECLARACIONES DE PRIORIDAD			
PAIS DE ORIGEN	COD. PAIS	NUMERO	FECHA

(13) EL SOLICITANTE SE ACOGE A LA EXENCION DE PAGO DE TASAS PREVISTA EN EL ART. 162 L.P. ☐ SI ☐ NO

(14) REPRESENTANTE	APELLIDOS	NOMBRE	CODIGO
DOMICILIO	LOCALIDAD	PROVINCIA	COD. POSTAL

(15) RELACION DE DOCUMENTOS QUE SE ACOMPAÑAN	FIRMA DEL FUNCIONARIO
<input checked="" type="checkbox"/> DESCRIPCION. Nº DE PAGINAS..... <input checked="" type="checkbox"/> REIVINDICACIONES. Nº DE PAGINAS. <input checked="" type="checkbox"/> DIBUJOS. Nº DE PAGINAS..... <input checked="" type="checkbox"/> RESUMEN <input type="checkbox"/> DOCUMENTO DE PRIORIDAD <input type="checkbox"/> TRADUCCION DEL DOCUMENTO DE PRIORIDAD	<input type="checkbox"/> DOCUMENTO DE REPRESENTACION <input type="checkbox"/> PRUEBAS <input checked="" type="checkbox"/> JUSTIFICANTE DEL PAGO DE TASAS <input type="checkbox"/> HOJA DE INFORMACIONES COMPLEMENTARIAS <input type="checkbox"/> OTROS

(16) NOTIFICACION DE PAGO DE LA TASA DE CONCESION	FIRMA DEL SOLICITANTE O REPRESENTANTE
Se le notifica que esta solicitud se considerará retirada si no procede al pago de la tasa de concesión; para el pago de esta tasa dispone de tres meses a contar desde la publicación del anuncio de la concesión en el BOPI, más los diez días que establece el art. 81 del R.D. 10-10-86.	Fdo.: Justo Nieto Nieto

1. O.E.P.M. Expediente



DATOS DE PRIORIDAD			A1	12	PATENTE DE INVENCION
31	NUMERO	32	FECHA	33	PAIS
21					NUMERO DE SOLICITUD P200100385
22					FECHA DE PRESENTACION

71 SOLICITANTE (S) UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS DOMICILIO UNIV. POLITEC. DE VALENCIA-CTT-CAMINO DE VERA s/n VALENCIA 46022 VALENCIA			NACIONALIDAD ESPAÑOLA		
72 INVENTOR (ES) CORMA CANÓS AVELINO NAVARRO VILLALBA MARIA TERESA VALENCIA VALENCIA SUSANA					
73 TITULAR (ES)					
11	N.º DE PUBLICACION	45	FECHA DE PUBLICACION	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
51					Int. Cl.
54					TITULO SINTESIS EN MEDIO ALCALINO DE LA ZEOLITA ITQ-16
57					RESUMEN SÍNTESIS EN MEDIO ALCALINO DE LA ZEOLITA ITQ-16 La presente invención se refiere a un método de síntesis en medio OH- y en ausencia de fluoruros de una familia de materiales zeolíticos que se engloban dentro de la denominación ITQ-16, y a sus aplicaciones catalíticas. Esta familia de materiales, zeolita ITQ-16, se caracteriza por tener relaciones diferentes de los distintos polimorfos A, B y C descritos como posibles intercrecimientos en la zeolita Beta, y que por consiguiente presenta patrones de difracción de rayos X diferentes al descrito para la zeolita Beta. La zeolita ITQ-16 en su forma calcinada tiene la siguiente fórmula empírica: $x (MXO_2) : tTO_2 : gGeO_2 : (1-g)SiO_2$ donde T es uno o varios elementos con estado de oxidación +4 distintos de Ge y Si; X es uno o varios elementos con estado de oxidación +3 y M puede ser H+ o uno o varios cationes inorgánicos de carga +n.

5 **Título**

SÍNTESIS EN MEDIO ALCALINO DE LA ZEOLITA ITQ-16.

Campo de la Técnica

Materiales cristalinos microporosos

10

Antecedentes

15

La zeolita Beta es un material microporoso con canales formados por anillos de 12 miembros, que presenta un patrón de difracción característico tal y como se muestra en la figura 1 (Pérez-Pariente, J., Martens, J.A., Jacobs, P.A., Applied Catalysis, 31 (1987) 35).

20

Esta zeolita está formada por un intercrecimiento de distintos polimorfos relacionados entre sí, tal y como ha sido descrito en la literatura (J.M. Newsam, M.M.J. Treacy, W.T. Koetsier, C.B. de Gruyter, Proc. R. Soc. London A, 420 (1988) 375). De entre todos los polimorfos descritos, parece que los polimorfos A y B son los que fundamentalmente conforman el intercrecimiento denominado zeolita Beta (Zeolites, 5/6, (1996), 641) mientras que el polimorfo C (cuyo difractograma calculado a partir de la estructura propuesta se presenta en la figura 2) se encuentra en una menor proporción en dicho intercrecimiento

25

Debería pues ser posible sintetizar nuevos materiales con proporciones diferentes de los distintos polimorfos A, B y C que conllevarían a estructuras con un difractograma de Rayos X diferente al de la zeolita Beta tal y como se define de acuerdo a su difractograma de Rayos X, y diferente al del polimorfo C puro.

30

En la presente invención se presenta un método de síntesis en medio OH⁻ y en ausencia de fluoruros, de una familia de materiales que se engloban bajo la denominación de zeolita ITQ-16, y que se caracteriza por su difractograma de rayos X, que parece indicar que los materiales de esta familia tienen relaciones diferentes de los distintos polimorfos A, B y C descritos como posibles intercrecimientos en la zeolita Beta y que por consiguiente presentan patrones de difracción de rayos X diferentes al descrito para la zeolita Beta.

5 Descripción de la Invención

La presente invención se refiere a un método de síntesis en medio OH^- y en ausencia de fluoruros, de una nueva familia de materiales zeolíticos que se engloban dentro de la denominación ITQ-16, y a sus aplicaciones catalíticas.

10 La zeolita ITQ-16 está relacionada con la zeolita Beta, pero presenta un difractograma de rayos X diferente que se atribuye a la presencia de una diferente proporción de los distintos polimorfos a la que se ha encontrado en la zeolita Beta (figura 3). Así, la zeolita ITQ-16 podría estar constituida, además de por los polimorfos A y B característicos de la zeolita Beta, por otro polimorfo que podría corresponderse con el polimorfo C propuesto por Newsam y col. (J.M. Newsam,
15 M.M.J. Treacy, W.T. Koetsier, C.B. de Gruyter, Proc. R. Soc. London A, 420 (1988) 375). Por tanto, la presencia de este otro polimorfo, confiere al material ITQ-16 un patrón de difracción de rayos X característico y diferente al de la zeolita Beta.

El patrón de difracción de rayos X del material ITQ-16, tal y como se
20 sintetiza, se ha obtenido en un difractómetro Philips PW 1830 con un controlador PW 1710 y empleando la radiación $\text{K}\alpha$ del Cu. El difractograma obtenido mediante el método de polvo y utilizando una rendija de divergencia variable, se caracteriza por los siguientes valores del ángulo 2θ (grados) e intensidades relativas (I/I_0), siendo I_0 la intensidad del pico más intenso al cual se le asigna un valor de 100.
25 Las intensidades relativas se han expresado en los siguientes términos: d= intensidad débil (entre 0 y 20%); m= intensidad media (entre 20 y 40%); f= intensidad fuerte (entre 40 y 60%) y mf= intensidad muy fuerte (entre 60 y 100%).

Tabla I

2 θ (grados)	Intensidad
6.91	d
7.68	d
9.60	m
15.16	d
19.35	d
21.03	d
21.39	d
22.00	mf
23.19	d
25.03	d
26.04	d
27.08	m
27.89	d
29.32	d
30.51	d
32.83	d
34.46	d
35.27	d
35.93	d
39.22	d

La variación en las medidas del ángulo 2 θ debido al error instrumental se estima en ± 0.05 grados.

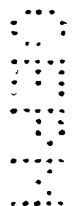
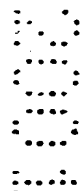
- Las posiciones, anchuras e intensidades relativas de los picos de difracción pueden modificarse según la composición química del material (tipo de agente estructurante, relación Si/Ge, presencia de otros heteroátomos trivalentes y/o tetraivalentes (uno o varios) en la red, además de silicio y/o germanio, como por ejemplo: aluminio, boro, titanio, vanadio, etc.), así como del grado de hidratación y el tamaño de cristal. En particular, el patrón representado en la tabla I y la figura 3 se refiere a materiales cuya red está compuesta exclusivamente por óxido de silicio y germanio, con una relación Si/Ge = 5 y sintetizado usando el catión

- 5 bencil-DABCO (BD^+), cuya estructura se representa en la figura 4, como agente director de estructura.

En la tabla II se presenta los valores del ángulo 2θ e intensidades relativas (I/I_0) de las reflexiones del difractograma de rayos X de polvo de la anterior muestra de ITQ-16 tras ser calcinada a 580°C para eliminar los compuestos orgánicos ocluidos en el interior de la zeolita, donde d, m, f y mf tienen los mismos significados que en la tabla I. En la figura 5 se muestra el patrón de difracción de la zeolita ITQ-16 calcinada.

Tabla II

2θ (grados)	Intensidad
6.87	f
7.64	m
9.60	f
13.32	d
13.88	d
15.39	d
19.25	d
19.97	d
21.15	m
22.10	mf
23.24	d
25.01	d
26.81	m
27.98	d
29.25	d
30.28	d
31.79	d
32.88	d
34.36	d
35.16	d
35.97	d
39.25	d



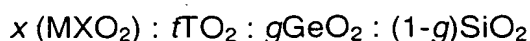
5 El patrón de difracción de rayos X de la zeolita ITQ-16 se diferencia principalmente, respecto al de la zeolita Beta, en que a ángulos bajos presenta, además de un pico ancho en torno a un valor de 2θ de 7.6° , dos picos a ángulos 2θ de 6.9° y 9.6° , que en general muestran una menor anchura a media altura que el pico a 7.6° .

10 La intensidad relativa de estos picos varía al variar la proporción de los polimorfos A, B y C en la estructura de la zeolita ITQ-16. Siendo sus límites el puro polimorfo C, propuesto por Newsan (figura 2), y la zeolita Beta (figura 1)(Pérez-Pariente, J., Martens, J.A., Jacobs, P.A., Applied Catalysis, 31 (1987) 35)(Patente US Re28341).

15 Por tanto, en esta memoria se reivindica el método de síntesis de una familia de materiales que tiene como límites extremos y externos la zeolita Beta y otro polimorfo que podría ser el polimorfo C. En la zeolita Beta y en el posible polimorfo C, contrariamente a lo que ocurre en la zeolita ITQ-16 no se encuentran simultáneamente los picos a ángulos 6.9° , 7.6° y 9.6° (véanse las figuras 1, 2 y 20 3).

La presente invención se refiere a un nuevo método de síntesis de un material denominado ITQ-16, caracterizado por un medio de síntesis con un pH entre 14 y 9 y preferentemente entre 13 y 10 y la utilización de aniones hidroxido como agente mineralizante, y sin introducir aniones fluoruros como agentes 25 mineralizantes, y la presencia de cationes orgánicos del tipo tetraalquilamonio con fórmula general $(R_1R_2R_3R_4N)^+$ donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 pueden ser cadenas alquílicas o aromáticas desde 1 carbono a 16 carbonos, que pueden formar o no ciclos sobre el átomo de nitrógeno. Además, también se reivindica el empleo de policationes orgánicos de fórmula general $R_mN_x((CH_2)_n)_p$ donde x puede tomar 30 valores entre 2 y 12, n se refiere al número de carbonos que forman algunas de las cadenas alquílicas puente entre dos nitrógenos contiguos pudiendo variar entre 1 y 6, p se refiere al número de cadenas alquílicas puente existentes entre átomos de nitrógeno y puede variar entre 2 y 24 y R se refiere a grupos alquilo o arilo ligados a un solo átomo de nitrógeno (N) conteniendo entre 1 y 12 carbonos 35 y siendo m un valor que puede variar entre 0 y 36. Ejemplos no limitantes de estos cationes orgánicos se presentan en la figura 4.

El material en su forma calcinada tiene la siguiente fórmula empírica:



5 donde T puede ser uno o varios elementos con estado de oxidación +4 distintos de Ge y Si tal y como por ejemplo Ti, V, Sn; X puede ser uno o varios elementos con estado de oxidación +3 tal y como por ejemplo Al, Ga, B, Cr, Fe y M puede ser H^+ o uno o varios cationes inorgánicos de compensación de carga +n como por ejemplo Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc.

10 El valor de g debe estar comprendido entre 0.8 y 0.005, y preferentemente entre 0.5 y 0.032, y más preferentemente entre 0.333 y 0.0625. La relación SiO_2+GeO_2/TO_2 está comprendida entre 10 y ∞ , preferentemente mayor de 20. En el caso de que se quiera sintetizar la zeolita ITQ-16 con cationes trivalentes, X, como por ejemplo Al, la relación $Si+Ge/Al$ está comprendida entre 5 y ∞ , y
15 preferentemente mayor de 15, y más preferentemente mayor de 20.

El método de preparación se basa en el calentamiento a temperaturas entre $80^\circ C$ y $250^\circ C$ y preferentemente entre $130^\circ C$ y $175^\circ C$ de una mezcla de reacción que contiene una fuente de Si, entre las que se prefieren sílice amorfa,
20 sílice coloidal, gel de sílice, tetraalquilortosilicato, silicato sódico, y una fuente de germanio como por ejemplo óxido, haluros o alcóxidos de germanio. La mezcla de síntesis contiene como agente estructurante uno o más de los siguientes cationes orgánicos en su forma hidróxido, sin ser por ello limitante: TEA^+ , BD^+ , BQ^+ , $m\text{-}XydQ^{2+}$, M_4BQ^{2+} , M_4BD^{2+} , $CyHMP^+$, $MCyHMP^+$ (figura 4). Alternativamente, es
25 posible utilizar el catión orgánico en forma de sal (por ejemplo, un haluro, preferiblemente cloruro o bromuro) y añadir una fuente de iones alcalinos o alcalinoterreos, preferentemente en forma de hidróxido.

Opcionalmente, cationes trivalentes como por ejemplo Al, B, Ga, Fe o Cr, y/o tetravalentes como Ti, V o Sn pueden ser introducidos en el gel de síntesis.

30 En ocasiones puede ser conveniente además introducir en algún momento de la preparación un material cristalino, preferentemente zeolítico y más preferentemente cristales de ITQ-16 (entre 0.01 y un 25% en peso respecto al conjunto de óxidos inorgánicos, preferiblemente entre un 0.05% y un 10% en peso) como promotores de la cristalización (sembrado).

35 En el caso particular de utilizar el catión BD (figura 4) como agente director de estructura la composición de la mezcla de síntesis se caracteriza por los siguientes rangos de relaciones molares:

$BD/(SiO_2+GeO_2) =$ entre 3 y 0.01, y preferentemente entre 1 y 0.03.

- 5 $H_2O/(SiO_2 + GeO_2) =$ entre 1000 y 0.5, y preferentemente entre 100 y 2.
 $GeO_2/(SiO_2+GeO_2)$, definido como g ; = entre 0.8 y 0.005, y preferentemente entre 0.5 y 0.032, y más preferentemente entre 0.333 y 0.0625.
 $(Si+Ge)/X =$ entre 5 y ∞ , y preferentemente mayor de 15, y más preferentemente mayor de 20.
- 10 $SiO_2+GeO_2/TO_2 =$ entre 10 y ∞ , y preferentemente mayor de 20.
 $M^{n+}/SiO_2+GeO_2 =$ entre 2 y 0, preferentemente entre 1 y 0, y más preferentemente entre 0.5 y 0.
- 15 donde X representa a un elemento en su estado de oxidación trivalente tal como Al, B, Fe, Ga o Cr; T es un elemento en su estado de oxidación tetravalente tal como Ti, Sn o V y M es un catión alcalino o alcalinotérreo tal como Na^+ , Ba^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , etc.

Una vez la cristalización está completa, los sólidos se separan de las aguas madre por filtración o por centrifugación. Como resultado se obtiene un sólido
 20 altamente cristalino que contiene material orgánico ocluido.

El producto sólido obtenido posee un patrón de difracción característico (radiación $CuK\alpha$) tal y como se presenta en la figura 3 y tabla I, y que guarda cierta similitud con el de la zeolita Beta (US Patent Re28341) a alto ángulo $2\theta > 20^\circ$, donde θ es el ángulo de Bragg, y poca similitud a ángulos bajos.

25 La materia orgánica ocluida se elimina por calcinación en vacío, aire, N_2 u otro gas inerte, a temperatura superior a $450^\circ C$, y preferentemente a temperatura superior a $500^\circ C$ e inferior a $900^\circ C$. El patrón de difracción de rayos X del material calcinado se presenta en la figura 5 y la tabla II.

30 Así, la zeolita ITQ-16 calcinada presenta un pico de difracción entorno a 7.6° , caracterizado por una anchura a media altura de alrededor de 1° y característico de la zeolita Beta (Newsam et al., Proc. R. Soc. London A, 1988, 420, 375) con un intercrecimiento de los polimorfos A y B determinado, pero presenta además dos picos a 6.9° y 9.6° correspondientes a la presencia de otro polimorfo que podría ser el polimorfo C. Así pues, la zeolita ITQ-16 presenta un
 35 grado de intercrecimiento diferente al de la zeolita Beta.

Para la zeolita ITQ-16 sintetizada en la presente memoria se reivindican las siguientes aplicaciones:

- 5 - Como aditivo de catalizadores de craqueo catalítico de hidrocarburos, y en general de compuestos orgánicos.
- Como componente de catalizadores de hidrocraqueo o hidrocraqueo suave.
 - Como componente o aditivo de catalizadores de isomerización de parafinas ligeras.
- 10 - Como componente de catalizadores de desparafinado e isodesparafinado.
- Como catalizador de alquilación de isoparafinas con olefinas y alquilación de aromáticos y aromáticos sustituidos con olefinas o alcoholes, y más específicamente como catalizador para la alquilación de benceno con propileno.
- 15 - Como catalizador en reacciones de acilación de compuestos aromáticos sustituidos utilizando ácidos, cloruros de ácido o anhídridos de ácidos orgánicos como agentes acilantes.
- Como catalizadores en reacciones de Meerwein-Ponndorf-Verly y Oppenauer
 - Como catalizador para la eliminación catalítica de vapores orgánicos (VOC).

20

En el caso de la ITQ-16 conteniendo Ti, se reivindica su uso como catalizador de epoxidación de olefinas, oxidación de alcanos, oxidación de alcoholes y oxidación de tioéteres a sulfóxidos y sulfonas utilizando hidroperóxido, orgánicos o inorgánicos, como por ejemplo H_2O_2 , tertbutilhidroperóxido, hidropéroxido de cumeno, como agentes oxidantes.

25

En el caso de contener Sn se reivindica su uso como catalizadores de oxidación en reacciones Bayer-Williger utilizando H_2O_2 como agente oxidante. Finalmente, se reivindica su uso en amoximación de ciclohexanona a ciclohexanona oxima con NH_3 y H_2O_2 .

30

EJEMPLOS

Ejemplo 1.

7.21g de tetraetilortosilicato (TEOS) se hidrolizan en 20.22g de una solución acuosa de BD ($9.27 \cdot 10^{-4}$ moles de BD(OH)/g). A continuación se

35 adicionan 0.653g de GeO_2 . Se deja la mezcla agitando y evaporando el etanol formado en la hidrólisis del TEOS, y 12.3g de agua. La mezcla resultante se calienta en autoclaves recubiertos internamente de PTFE a $150^\circ C$. Tras 4.5 días

5 de calentamiento se filtra la mezcla y se obtienen 22g de zeolita ITQ-16 por cada 100g de gel de síntesis.

El patrón de difracción de rayos X se presenta en la figura 3.

Ejemplo 2.

10 7.21g de tetraetilortosilicato (TEOS) se hidrolizan en 20.22g. de una solución acuosa de BD ($9.27 \cdot 10^{-4}$ moles de BD(OH)/g). A continuación, se adicionan 0.653g de GeO_2 y 0.077g de isopropóxido de aluminio. Se deja la mezcla agitando y evaporando el etanol, formado en la hidrólisis del TEOS, y 12.3g de agua. La mezcla resultante se calienta en autoclaves recubiertos internamente de PTFE a 150°C . Tras 7 días de calentamiento se filtra la mezcla y se obtienen 18 g de zeolita ITQ-16 por cada 100g de gel de síntesis.

El patrón de difracción de rayos X se presenta en la figura 6.

Ejemplo 3.

20 9.37g de tetraetilortosilicato (TEOS) se hidrolizan en 20.71g de una solución acuosa de BD ($2.0 \cdot 10^{-3}$ moles de BD(OH)/g). A continuación se adicionan 0.313g de GeO_2 . Se deja la mezcla agitando y evaporando el etanol, formado en la hidrólisis del TEOS, y 10.34g de agua. La mezcla resultante se calienta en autoclaves recubiertos internamente de PTFE a 135°C . Tras 6 días de calentamiento se filtra la mezcla y se obtienen 24g de zeolita ITQ-16 por cada 100g de gel de síntesis.

El patrón de difracción de rayos X se presenta en la figura 7.

Ejemplo 4.

30 y 12.5g de agua. La mezcla resultante se calienta en 5.21g de tetraetilortosilicato (TEOS) se hidrolizan en 20.2g de una solución acuosa de BD ($9.27 \cdot 10^{-4}$ m BD(OH)/g). A continuación se adicionan 1.307g de GeO_2 . Se deja la mezcla agitando y evaporando el etanol, formado en la hidrólisis del TEOS, autoclaves recubiertos internamente de PTFE a 150°C . Tras 1 día de calentamiento se filtra la mezcla y se obtienen 13g de zeolita ITQ-16 por cada 100g de gel de síntesis.

El patrón de difracción de rayos X se presenta en la figura 8.

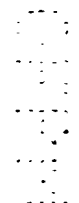
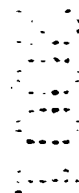
5

Ejemplo 5.

5.21g de tetraetilortosilicato (TEOS) se hidrolizan en 14.9g de una solución acuosa de m-XydQ ($9.37 \cdot 10^{-3}$ m m-XydQ(OH)₂/g). A continuación se adicionan 1.307g de GeO₂. Se deja la mezcla agitando y evaporando el etanol, formado en la hidrólisis del TEOS, y 2.8g de agua. La mezcla resultante se calienta en autoclaves recubiertos internamente de PTFE a 150°C. Tras 7 días de calentamiento se filtra la mezcla y se obtienen 13g de zeolita ITQ-16 por cada 100g de gel de síntesis.

El patrón de difracción de rayos X se presenta en la figura 9.

15



5 Reivindicaciones

1. Un método de síntesis de una familia de materiales microporosos con un patrón de difracción de rayos X como el presentado en la tabla I, y caracterizado por la presencia simultánea de picos de difracción a ángulos 2θ de 6.9° , 7.6° y 9.6° . y en el que la intensidad relativa de los picos a 6.9° y 9.6° con respecto a la intensidad del pico a 7.6° cumple que la relación $I_{9.6^\circ}/I_{7.6^\circ}$ es mayor que cero y menor que ∞ , y que se caracteriza porque la síntesis se lleva a cabo utilizando aniones hidróxido como agente mineralizante, y sin necesidad de introducir fluoruros como agente mineralizante, y en presencia de compuestos orgánicos como agentes directores de estructura.

2. Procedimiento de síntesis de una familia de materiales microporosos de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado por el uso, como agentes directores de estructura, de cationes orgánicos del tipo tetraalquilamonio con fórmula general $(R_1R_2R_3R_4N)^+$ donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 pueden ser cadenas alquílicas o aromáticas desde 1 carbono a 16 carbonos, que pueden formar o no ciclos sobre el átomo de nitrógeno. Además, también se reivindica el empleo de policationes orgánicos de fórmula general $R_mN_x((CH_2)_n)_p$ donde x puede tomar valores entre 2 y 12, n se refiere al número de carbonos que forman algunas de las cadenas alquílicas puente entre dos nitrógenos contiguos pudiendo variar entre 1 y 6, p se refiere al número de cadenas alquílicas puente existentes entre átomos de nitrógeno y puede variar entre 2 y 24 y R se refiere a grupos alquilo o arilo ligados a un solo átomo de nitrógeno (N) conteniendo entre 1 y 12 carbonos y siendo m un valor que puede variar entre 0 y 36.

30

3. Un método de síntesis del material microporoso reivindicado en 1-2 caracterizado porque una mezcla de reacción que contiene una fuente de SiO_2 , una fuente de GeO_2 , opcionalmente una fuente de un catión trivalente, preferentemente Al, B, Fe, o Cr, un catión orgánico y H_2O a un pH comprendido entre 14 y 9, preferentemente entre 13 y 10, se somete a calentamiento a temperatura entre $80^\circ C$ y $250^\circ C$, preferentemente entre $130^\circ C$ y $175^\circ C$.

35

5 4. Un método de síntesis del material microporoso de acuerdo con la reivindicación 1 y caracterizado por el uso del catión BD^+ como agente director de la estructura.

10 5. Un método de síntesis del material microporoso de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 4, y caracterizado porque la mezcla de síntesis tiene una composición en términos de relaciones molares dentro de los rangos:

$BD/(SiO_2 + GeO_2) =$ entre 3 y 0.01, y preferentemente entre 1 y 0.03.

$H_2O/(SiO_2 + GeO_2) =$ entre 1000 y 0.5, y preferentemente entre 100 y 2.

15 $GeO_2/(SiO_2 + GeO_2)$, definido como g , = entre 0.8 y 0.005, y preferentemente entre 0.5 y 0.032, y más preferentemente entre 0.333 y 0.0625.

$(Si + Ge)/X =$ entre 5 y ∞ , y preferentemente mayor de 15, y más preferentemente mayor de 20.

$SiO_2 + GeO_2/TO_2 =$ entre 10 y ∞ , y preferentemente mayor de 20.

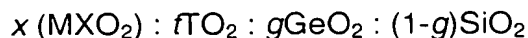
20 $M^{n+}/SiO_2 + GeO_2 =$ entre 2 y 0, preferentemente entre 1 y 0, y más preferentemente entre 0.5 y 0.

donde X representa a un elemento en su estado de oxidación trivalente tal como Al, B, Fe, Ga o Cr; T es un elemento en su estado de oxidación tetravalente tal como Ti, Sn o V, y M es un catión alcalino o alcalinoterreo tal como Na, Ba, K, Ca, Mg, etc.

25

6. Un método de síntesis del material microporoso reivindicado en 1, 4 y 5 caracterizado porque una mezcla de reacción que contiene una fuente de SiO_2 , una fuente de GeO_2 , opcionalmente una fuente de un catión trivalente, preferentemente Al, B, Fe, o Cr, y el catión BD^+ y H_2O a un pH comprendido entre 14 y 9, preferentemente entre 13 y 10, se somete a calentamiento a temperatura entre 80°C y 250°C, preferentemente entre 130°C y 175°C.

35 7. Un método de síntesis del material microporoso sintetizado según reivindicaciones 1-3, en el que la fórmula empírica del material calcinado y anhidro es:



en la que la relación $GeO_2/(SiO_2 + GeO_2)$, g , está comprendida entre 0.8 y 0.005, y preferentemente entre 0.5 y 0.032, y más preferentemente entre 0.333 y 0.0625.

- 5 La relación $\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2 / \text{TO}_2$ está comprendida entre 10 y ∞ , preferentemente mayor de 20, y la relación $\text{Si} + \text{Ge} / \text{X}$ está comprendida entre 5 y ∞ , y preferentemente mayor de 15, y más preferentemente mayor de 20. Siendo X uno o varios elementos con estado de oxidación +3 tal como Al, B, Fe, Ga o Cr, T uno o varios elementos con estado de oxidación +4 distintos de Ge y Si tal como por
10 ejemplo Ti, V o Sn, y M puede ser un catión alcalino o alcalinotérreo.

8. Un método de síntesis del material microporoso sintetizado según reivindicaciones 1,4,5 y 6, en el que la fórmula empírica del material calcinado y anhidro es:

15
$$x(\text{MXO}_2) : f\text{TO}_2 : g\text{GeO}_2 : (1-g)\text{SiO}_2$$

en la que la relación $\text{GeO}_2 / (\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2)$, g , está comprendida entre 0.8 y 0.005, y preferentemente entre 0.5 y 0.032, y más preferentemente entre 0.333 y 0.0625. La relación $\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2 / \text{TO}_2$ está comprendida entre 10 y ∞ , preferentemente mayor de 20, y la relación $\text{Si} + \text{Ge} / \text{X}$ está comprendida entre 5 y ∞ , y
20 preferentemente mayor de 15, y más preferentemente mayor de 20. Siendo X uno o varios elementos con estado de oxidación +3 tal como Al, B, Fe, Ga o Cr; T uno o varios elementos con estado de oxidación +4 distintos de Ge y Si tal como por ejemplo Ti, V o Sn, y M puede ser un catión alcalino o alcalinotérreo.

25 9. Uso de los materiales preparados según reivindicaciones 1-8 como catalizador en procesos de craqueo, hidrocrqueo, hidrocrqueo suave de hidrocarburos y/o hidrocarburos funcionalizados, hidroisomerización de olefinas, alquilación de olefinas con isoparafinas, alquilación de aromáticos con olefinas o alcoholes, y más específicamente en la alquilación de benceno con propileno.

30

10. Uso de los materiales preparados según reivindicaciones 1-8 y conteniendo Ti, V o Sn, en procesos de oxidación selectiva de compuestos orgánicos usando H_2O_2 o peróxidos o hidroperóxidos orgánicos como oxidantes.

35

11. Uso de los materiales preparados según reivindicaciones 1-8 y conteniendo Sn en procesos de oxidación del tipo Baeyer-Villiger.

5 12. Uso de los materiales preparados según reivindicaciones 1-8 como catalizador en procesos de oxidación del tipo Meerwein-Pondorf-Verley (reducción) y Oppenauer (oxidación).

10 13. Uso de los materiales preparados según reivindicaciones 1-8 como componente de catalizadores para la eliminación de vapores orgánicos (VOC).

Figura 1
Zeolita Beta

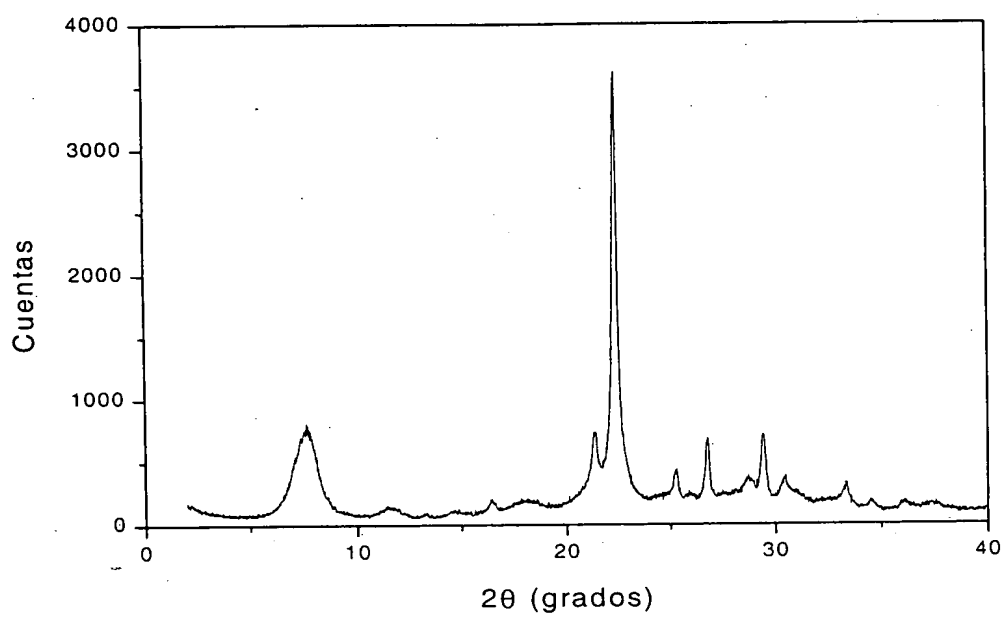


Figura 2
Polimorfo C

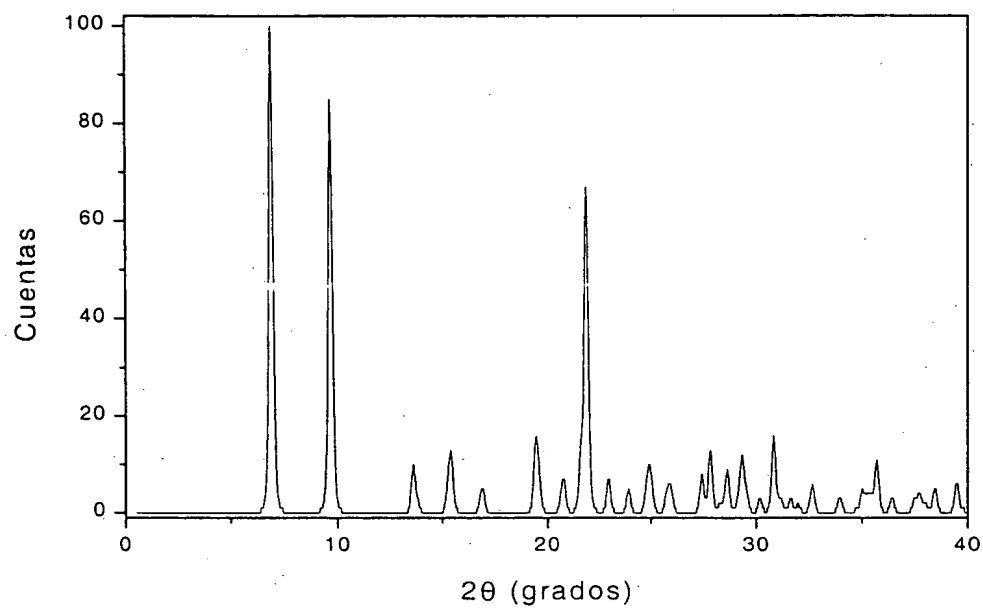


Figura 3

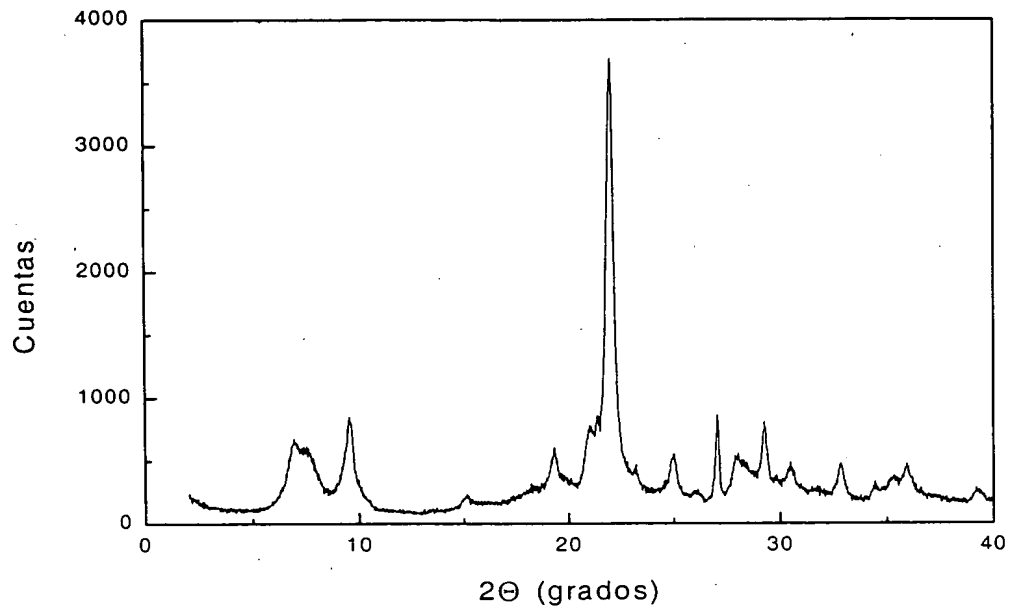


Figura 4

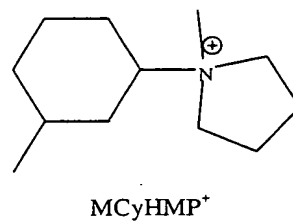
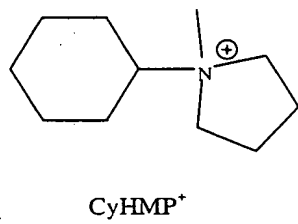
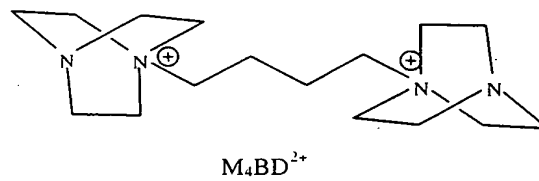
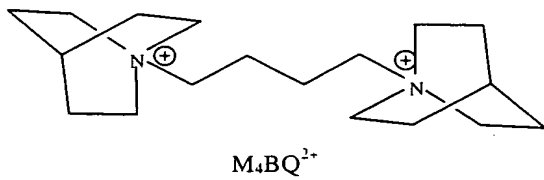
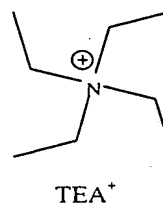
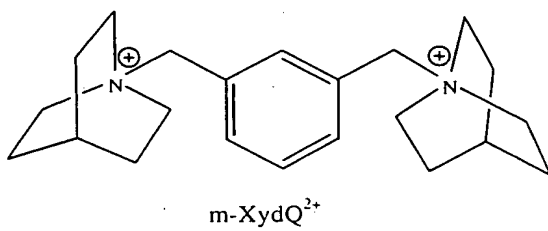
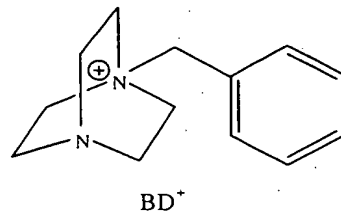
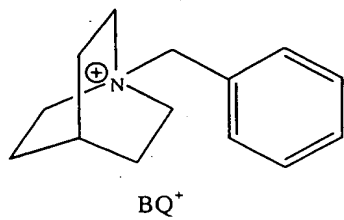


Figura 5

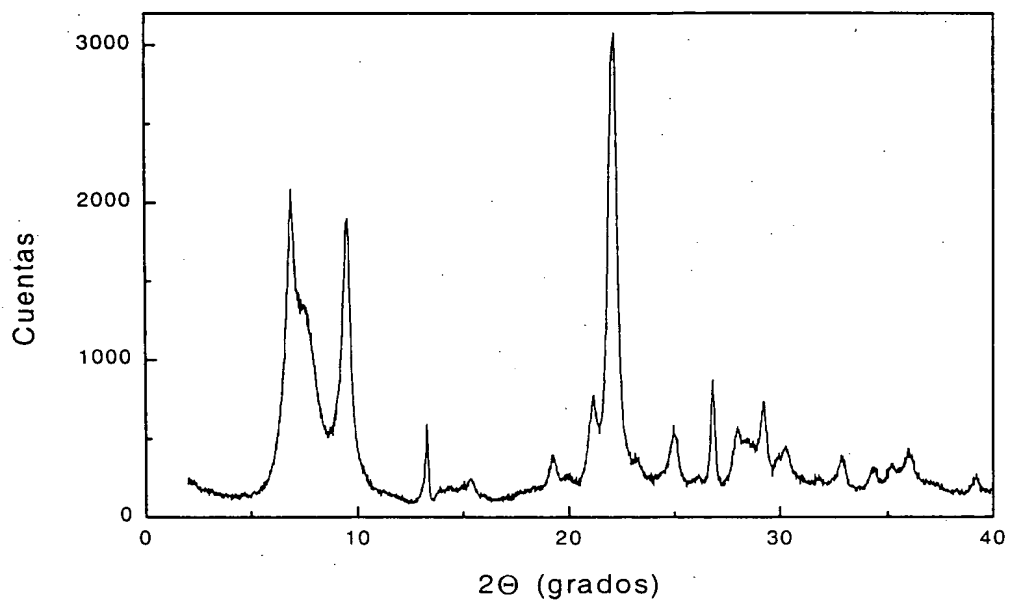


Figura 6

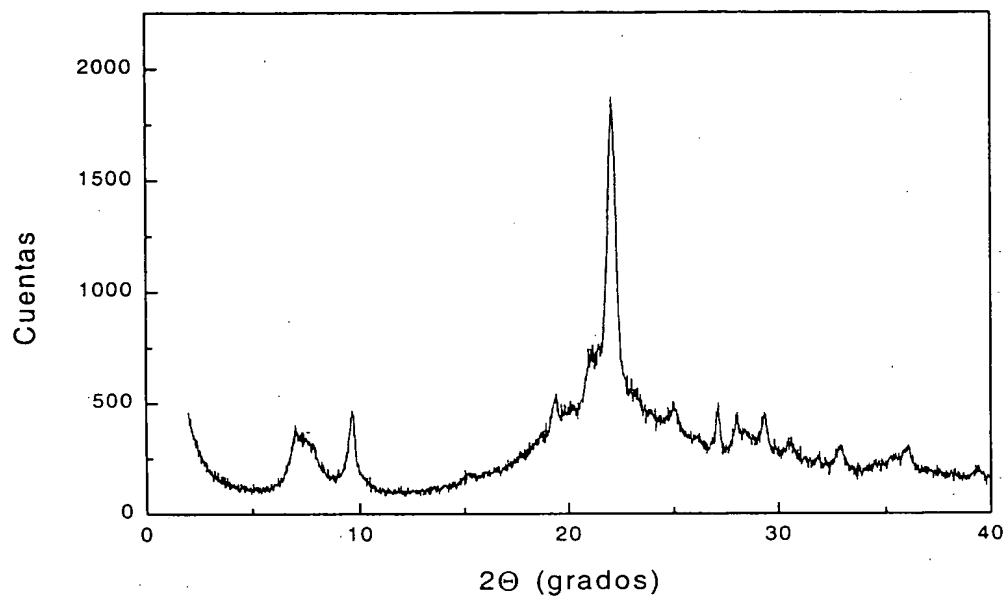


Figura 7

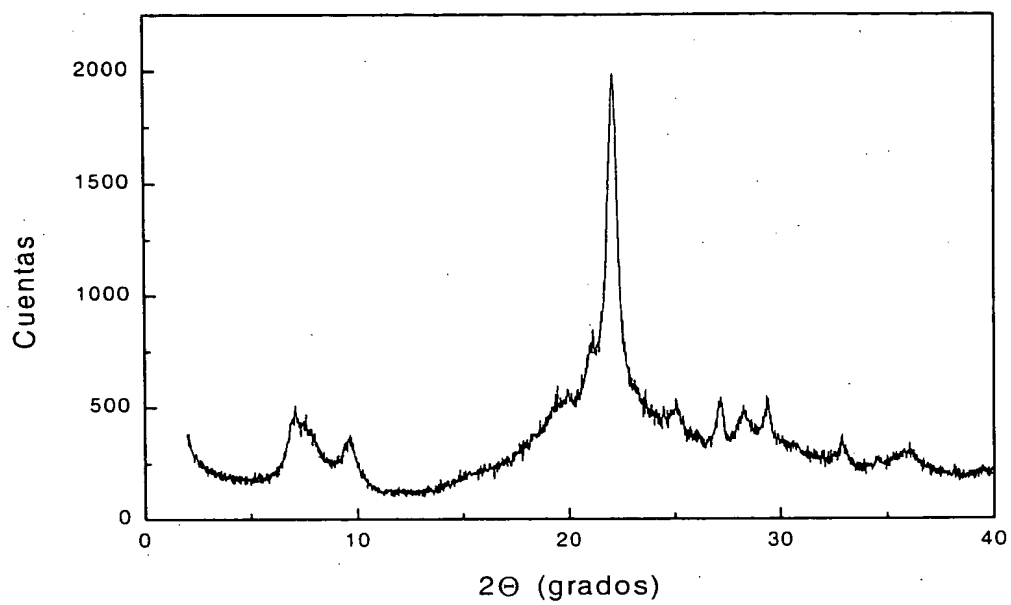


Figura 8

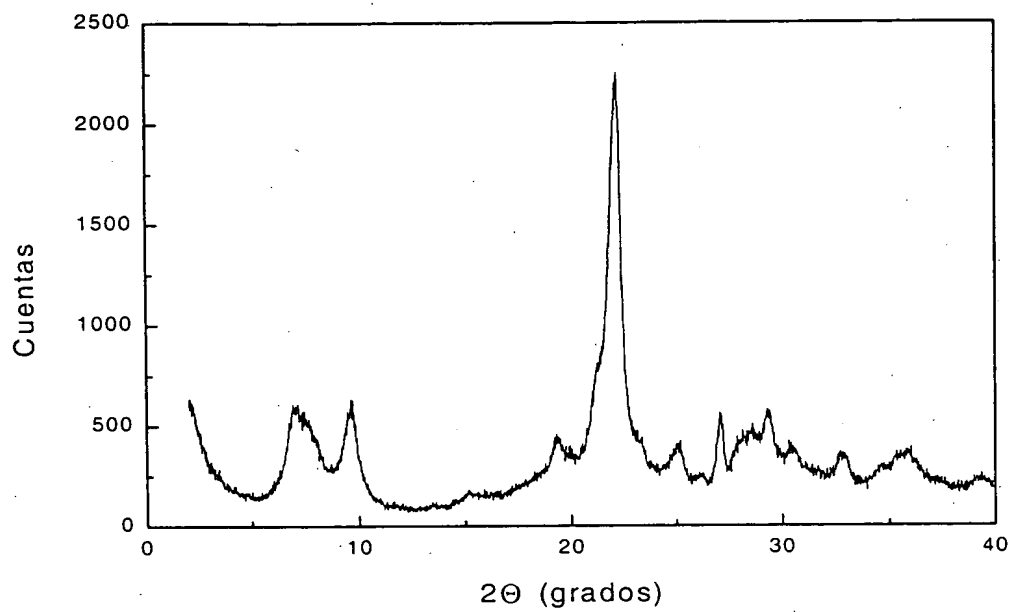


Figura 9

